# Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf einige Amine

und über

# Ester der N-Oxychlorphosphine der aromatischen Reihe.

Kurt von Arend.

Rostock
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI
1899

# Uber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf einige Amine

und über

# Ester der N-Oxychlorphosphine der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Kurt von Arend

aus Hamburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis

*Meinem lieben Vater*

*in Liebe und Dankbarkeit gewidmet!*

*Der Verfasser.*

A. Michaelis und dessen Schüler haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass ebenso wie Sauerstoff, auch Stickstoff und Phosphor in ihren organischen Verbindungen eine bedeutende Affinität zu einander besitzen. Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf aromatische Amine wurde eine Reihe gut charakterisierter, oft sehr beständiger Körper erhalten, die mannigfache Derivate lieferten.

Um eine einheitliche Bezeichnung für diese Körper einzuführen, nannte sie A. Michaelis[1] N- resp. O-Phosphine, zum Unterschied von den wahren Chlor- resp. Oxychlorphosphinen, bei denen die Reste $PCl_2$, PCl, $POCl_2$ resp. POCl direkt an Kohlenstoff gebunden sind.

Je nachdem ein, zwei oder drei Chloratome substituiert sind, unterscheidet man primäre und sekundäre N- resp. O-oxychlorphosphine.

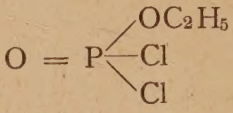
1. $O=P(OR)(Cl)(Cl)$ 2. $O=P(NHR)(Cl)(Cl)$

3. $O=P(OR)(OR)(Cl)$ 4. $O=P(NHR)(NHR)(Cl)$

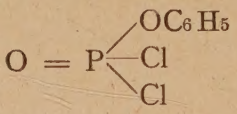
5. $O=P(OR)(OR)(OR)$ 6. $O=P(NHR)(NHR)(NHR)$

[1]) Ber. 27, 2556.

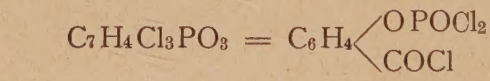
Ein O-Oxychlorphosphin von der Formel 1. ist z. B. das von Wichelhaus[1] beschriebene Äthylphosphorsäurechlorid



oder das Phenylphosphorsäurechlorid



Es sind aber auch solche Verbindungen bekannt, in denen das Radikal R eine kompliziertere Zusammensetzung hat. So stellten R. Anschütz und G. Moore im Jahre 1889[2] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Oxybenzoësäure ein Chlorid dar, welches sie o-Chlorcarbonylphenyl-o-Phosphorsäuredichlorid nannten, von der Formel:



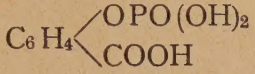
Bei dieser Verbindung ist also R = $C_6H_4COCl$. Nach der von Michaelis eingeführten Nomenklatur (s. o.) muss dieser Körper als O-Oxychlorphosphin des o-Oxybenzoësäurechlorides bezeichnet werden. Sie erhielten denselben als eine bei 11 mm Druck bei 168° C. siedende Flüssigkeit. Ebenso gelang es diesen Chemikern aus m- resp. p-Oxybenzoësäure und Phosphorpentachlorid zu entsprechenden Ver-

---

[1]) A. Spl. 6, 265.

[2]) A. 239, 314.

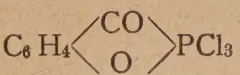
bindungen zu gelangen. Auch stellten sie die zugehörigen Phosphinsäuren dar, von der Formel:



was mir bei den Amidobenzoësäuren nicht gelang.

Es bildet sich bei der Einwirkung beider Komponenten auf einander offenbar zuerst, analog wie bei der Benzoësäure, aus der entsprechenden Oxybenzoësäure das Säurechlorid, und das hierbei entstandene Phosphoroxychlorid wirkt nun auf die Hydroxylgruppe ein, indem sich Salzsäure abspaltet und der Rest des Phosphoroxychlorides -$POCl_2$, an den Sauerstoff tritt.

Anschütz und Moore[1] stellten für die o-Verbindung zuerst die ringförmige Formel:



auf; später dagegen waren Anschütz und Emery[2] geneigt, nach ihren bis dahin gemachten Erfahrungen, dem Chlorid o-$C_7H_4O_3PCl_3$ die offene Formel zuzuschreiben, obgleich sie einen exakten Beweis dafür nicht auffinden konnten.

Verbindungen von der Formel 3. und 5. sind von der o-Oxybenzoësäure, wie von den isomeren nicht erhalten worden.

Von Herrn Prof. Dr. Michaelis war mir nun die Aufgabe gestellt worden, zu untersuchen, wie sich diese Reaktion bei Einwirkung von Phosphor-

---

[1]) Annal. 239, 314.

[2]) A. 253, 106.

pentachlorid auf die drei isomeren Amidobenzoësäuren gestalten würde.

Derivate von Amiden, in denen ein Atom Wasserstoff durch den Rest $-POCl_2$ ersetzt ist, wurden schon früher mehrfach erhalten, von Wallach,[1] Laar[2] und vor allem von Michaelis und vielen seiner Schüler. Auch mir gelang es im Laufe der Untersuchungen, aus der m- und p-Amidobenzoësäure zu den, den Oxybenzoësäuren entsprechenden Verbindungen von der Formel 2. zu gelangen. Dagegen gelang es mir nicht, Verbindungen von der Formel 4. oder gar 6. zu erhalten. Auch die Körper von der Formel 2. entstehen offenbar durch Einwirkung des erst gebildeten Phosphoroxychlorides auf das Amid. Nur bei der o-Amidobenzoësäure war keine Verbindung von der Formel:

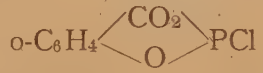
$$C_6H_4\begin{cases}NH\\CO_2\end{cases}PCl_3$$

zu erhalten, ebenso kein Derivat derselben, wie Ester oder Anilid. Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, dass es nicht möglich ist, aus Sauerstoff, Kohlenstoff, einem Atom Stickstoff und 5-wertigem Phosphor einen Ring zu bilden. Ringförmige Verbindungen, bei denen 2 Atome Stickstoff durch ein Atom 5-wertigen Phosphors verbunden sind, sind neuerdings erhalten worden.[3]

Anschütz und Moore gelang es, wie schon oben gesagt, aus Salicylsäure und Phosphorpenta-

[1]) A. 184, 16 und 26.
[2]) Journal für prakt. Chemie [2] 20, 250.
[3]) Ber. 1898, 1111.

chlorid einen Körper zu erhalten, dem sie anfangs eine ringförmige Formel gaben, dem aber später auch die offene Formel zugesprochen wurde. Hier kämen für den Ringschluss nur drei Elemente in Betracht, nämlich Kohlenstoff, Sauerstoff und 5-wertiger Phosphor. Mit 3-wertigem Phosphor erhielten die oben genannten Chemiker einen Körper mit Ringschluss, nämlich aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid den Körper von der Formel:



Leider gelang es nicht, ausser den Äthyl- und Methylestern der N-Oxychlorphosphine der m- und p-Amidobenzoësäure, zu anderen Derivaten zu gelangen.

Schon Harbordt[1] hatte im Jahre 1862 Phosphorpentachlorid auf m-Amidobenzoësäure einwirken lassen. Er liess beides ohne Verdünnungsmittel zusammen reagieren, wobei er eine braune, durchsichtige Masse erhielt, die von weissen Nadeln durchsetzt war. Diese Masse kochte er mit Wasser aus, bis sich nichts mehr löste. Aus der eingedampften Flüssigkeit erhielt er dann phosphorsaure m-Amidobenzoësäure. Den ungelösten Rückstand, welcher eine harzartige Masse darstellte, kochte er mit Ammoniak aus und erhielt eine Säure, der er die Formel $C_7H_5NO_2$ zuschrieb.

Schon von ihm war angegeben, dass sich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Teil der m-Amidobenzoësäure in eine Substanz verwandelte,

[1]) A. 123, 290.

welche durch Wasser wieder in dieselbe zurückgeführt wurde, und die er als Chlorid bezeichnete.

Ich wiederholte diesen Versuch, nur mit der Abänderung, dass ich die erhaltene Masse wiederholt mit Benzol auszog. Der Rückstand zeigte, mit kaltem Wasser ausgezogen, ganz die Reaktionen des von Harbordt aus m-Amidobenzoësäure und trockner Salzsäure und später auch noch von Michaelis und Siebert[1] erhaltenen Anhydrids von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_3$. Aus der Benzollösung erhielt ich das unten näher beschriebene N-oxychlorphosphin des m-Amidobenzoësäurechlorides, das sich auch durch Wasser in phosphorsaure m-Amidobenzoësäure zersetzte. Es verlaufen hier also zwei Reaktionen neben einander:

1. $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + PCl_5 = 2HCl + C_6H_4\begin{cases}NHPOCl_2\\COCl\end{cases}$

2. $2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO.OH\end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + \left(C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\end{cases}\right)_2O.$

Offenbar hat auch Harbordt das N-Oxychlorphosphin schon erhalten, nur gelang es ihm nicht, dasselbe zu isolieren, da er das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser behandelte.

A. Michaelis und Schulze[2] gelang es leicht, aus Anilin und Phosphoroxychlorid zu dem Anilin-

[1]) A. 274, 248.
[2]) Ber. 26, 2938.

N-Oxychlorphosphin zu gelangen. Ich versuchte nun, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die isomeren Amidobenzoësäuren zu ähnlichen Körpern von der Formel:

zu gelangen. Aber in allen drei Fällen erhielt ich nur braune, harzige Massen, aus denen nichts Fassbares zu erlangen war.

Ein substituiertes Phosphoroxychlorid, das Phenylphosphorsäurechlorid, liess Nathansohn[1] auf aromatische Amine einwirken. Derselbe erhielt dadurch sehr schön krystallisierende Verbindungen. Ich liess dieses Chlorid auch auf m- und p-Amidobenzoësäure einwirken, erhielt aber kein N-Oxychlorphosphin, sondern nur das schon oben angeführte sog. Harbordt'sche Anhydrid. Auch das Äthylphosphorsäurechlorid verhielt sich in gleicher Weise.

Es ist also nicht gelungen, in die Amidogruppe der Amidobenzoësäure den Rest -$POCl_2$ einzuführen, ohne gleichzeitig die Carboxylgruppe anzugreifen. Das Phosphoroxychlorid oder die von ihm abgeleiteten Chloride wirken zuerst wasserentziehend und es ist dann das gebildete Anhydrid der späteren Reaktion infolge seiner Indifferenz nicht mehr zugänglich.

Auf den Rat des Herrn Prof. Dr. Michaelis untersuchte ich dann noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phenyl- und Äthylphosphorsäurechlorid auf o- und p-Amido-

---

[1]) Dissertation, Rostock 1898.

phenol. Schon Michaelis[1] liess Thionylchlorid auf o- und p-Amidophenol einwirken, erhielt aber keine Derivate desselben. Auch mir gelang es nicht, in die genannten Phenole Phosphor einzuführen, um so zu Körpern zu gelangen, die gleichzeitig N- und O-Oxychlorphosphine sind. Es bildeten sich vielmehr unter starker Farbstoffbildung Harze, aus denen sich kein bestimmbares Einwirkungsprodukt isolieren liess.

Ich untersuchte ausserdem noch die Einwirkung genannter Chloride auf o- und m-Dimethylamidophenol, da ich annahm, dass, da in diesen Phenolen nur noch die OH-Gruppe der Reaktion offen steht, hier sich leicht O-Oxychlorphosphine erhalten lassen würden, analog der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol und Naphtol.[2] Aber auch hier habe ich nur negative Resultate zu verzeichnen.

Ebenso waren die Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das von v. Goldberger[3] zuerst dargestellte 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzol und das von Bülow und Wolfs[4] dargestellte 4-Dimethylamino-2 oxy-1 azotoluol (p.) insofern erfolglos, als die starke Farbstoffbildung und die leichte Verharzung die Isolierung eines O-Oxychlorphosphins verhinderte.

Unter Anwendung des von Wichelhaus[5] beschriebenen Äthylphosphorsäurechlorides versuchte

---

[1]) Annal. 274, 243.
[2]) Ber. 27, 2559.
[3]) Dissertation, Budapest 1892.
[4]) Ber. 31, 504.
[5]) Liebig's Annal. Spl. 6, 265.

ich in analoger Weise wie Nathansohn dies vermittelst Phenylphosphorsäurechlorid und aromatischen Aminen gelungen war, Ester der N-Oxychlorphosphine zu erhalten. Nathansohn liess die Amine ohne Verdünnungsmittel auf das Chlorid einwirken und erhitzte die Masse noch kurze Zeit zum Sieden. Während im Phenylphosphorsäurechlorid die Phenylgruppe also sehr fest gebunden war, ist dies im Äthylphosphorsäurechlorid mit der Äthylgruppe nicht der Fall, wie ja auch dieses Chlorid nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillierbar ist. Lässt man Anilin etc. ohne Verdünnungsmittel auf Äthylphosphorsäurechlorid einwirken, so erhält man unter Abspaltung der Äthylgruppe das schon von Schiff[1] und von Michaelis und v. Soden[2] dargestellte tertiäre Phosphinoxyd vom Schmelzpunkt 208°.

Dieselben Chemiker stellten das Dianilin-N-Oxychlorphosphin und o- und p-Ditoluidin-N-Oxychlorphosphin dar. Die zugehörigen Äthylester gelang es ihnen nicht zu erhalten, da sich diese N-Oxychlorphosphine unverändert in Alkohol lösten. Ich erhielt dieselben, wie im Folgenden beschrieben, durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen der Amine mit Äthylphosphorsäurechlorid. Die Reaktion ist beim Anilin und p-Toluidin eine sehr heftige, während sie beim o-Toluidin erst durch Erwärmen der Lösung auf 30—35° eingeleitet werden muss.

---

[1]) A. 101. 302.

[2]) A. 229, 334.

Michaelis und Oster[1] stellten das Phosphoryl-phenylhydrazin dar. Sekundäre Verbindungen dieser Art wurden noch nicht erhalten. Durch Einwirkung von vier Mol. Phenylhydrazin auf ein Mol. Chlorid gelang es leicht, den zum Diphenylhydrazin-N-oxy-chlorphosphin gehörigen Äthylester zu erhalten, der sich vor allem durch seine Löslichkeit in Äther von dem tertiären Phosphinoxyd unterscheidet.

Endlich gelang es mir noch, bei der Untersuchung der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dimethyl-o-Amidophenol zwei bis jetzt noch unbekannte Derivate, die Acetyl- und Benzoylverbindung zu erhalten.

Es sei mir noch gestattet, eine kurze Übersicht über die Untersuchungen zu geben, deren Resultate im Nachstehenden wiedergegeben werden sollen.

Es gelangte zur Untersuchung:

1. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die isomeren Amidobenzoësäuren, auf o- und p-Amidophenol und auf Dimethyl-m-amidophenol.

2. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Amidobenzoësäuren und Dimethyl-m-amidophenol.

3. Die Einwirkung von Phenylphosphorsäure-chlorid auf o- und p-Amidophenol, die Amidobenzoë-säuren und auf Dimethyl-m-amidophenol und

4. Die Einwirkung von Äthylphosphorsäurechlorid auf m-Amidobenzoësäure, p-Amidophenol, Anilin, o- und p-Toluidin, Phenylhydrazin und Piperidin.

[1]) Annal. 270, 135.

# Experimenteller Teil.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-, p- und o-Amidobenzoësäure.

### I. Einwirkung auf m-Amidobenzoësäure.

**N-Oxychlorphosphin des m-Amidobenzoësäurechlorides.**

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NHPOCl_2\\COCl\end{cases}$$

Lässt man ein Molekül bei 100° getrockneter salzs. m-Amidobenzoësäure (2,8 g) auf $1^1/_4$ Moleküle Phosphorpentachlorid (4 g) ohne Verdünnungsmittel, wie Chloroform oder Benzol, einwirken, so tritt in der Kälte fast keine Reaktion ein. Erst bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt sich die Reaktion durch eine schwache Salzsäureentwickelung bemerkbar zu machen. Die Masse schmilzt hierbei zu einer braunen, leicht beweglichen Flüssigkeit zusammen. Dieselbe wurde beim Erkalten nicht fest, auch schieden sich keine festen Bestandteile aus. Die Flüssigkeit wurde nun verschiedene Male mit kaltem, wasserfreiem Benzol gewaschen, wobei sie allmählich fest wurde, und zu

einem körnigen, gelblichen Pulver zerfiel. Letzteres wurde abfiltriert und das Filtrat im Exsikkator verdunsten gelassen. Der Verdunstungsrückstand war eine stark nach Phosphoroxychlorid riechende, braun gefärbte, dicke Masse, aus der sich bei längerem Stehen weisse Krystalle ausschieden. Diese wurden auf eine poröse Thonplatte gebracht, von der die anhaftende Flüssigkeit eingesogen wurde. Die zurückbleibenden Krystalle wurden mit etwas Benzol gewaschen und aus Chloroform zweimal umkrystallisiert. Sie waren so analysenrein.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende für das N-Oxychlorphosphin stimmende Zahlen:

0,1837 g der angewandten Substanz gaben 0,2871 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von 38,92 % Cl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl: 38,92 % | 39,09 % |

Die in dem kalten Benzol unlösliche Masse des Reaktionsproduktes war ein braunes Pulver, das auch in heissem Benzol unlöslich war. Es wurde solange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser chlor- und phosphorfrei war. Der resultierende Körper ist ein hellbraun gefärbtes, körniges Pulver. Die Menge desselben beträgt etwa 70 % vom Gewichte der angewandten Amidobenzoësäure. Er war fast phosphorfrei, denn er enthielt nur 3,27 % P, der nur anhaftend sein konnte. Er ist unlöslich in kaltem, wie kochendem Wasser, ebenso in verdünnter und konz. kalter Salzsäure, ebenso in Alkohol. Löslich dagegen ist er in konz. heisser

Salzsäure, leichter in konz. Schwefelsäure, aus welcher Lösung er beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden wird.

Behandelt man diesen Körper wieder mit Phosphorpentachlorid, so erhält man nur sehr wenig N-Oxychlorphosphin. Das meiste blieb unangegriffen und wurde als graues Pulver zurückgewonnen.

Nach seinen Reaktionen zu schliessen, ist der erhaltene Körper wohl weiter nichts, als das schon von Harbordt[1] dargestellte sog. Harbordt'sche Anhydrid, welches von ihm aus der m-Amidobenzoësäure durch Erhitzen in einem Strome von trockner Salzsäure auf 200 ° C. erhalten wurde. Auch A. Michaelis und Siebert[2] haben diesen Körper erhalten bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Thionylchlorid auf m-Amidobenzoësäure. Die Bildung dieses Körpers durch Phosphorpentachlorid erfolgt wohl nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases} + PCl_5 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO\end{cases}\\O\\C_6H_4\begin{cases}CO\\NH_2\end{cases}\end{matrix} + 2\,HCl + POCl_3$$

Das Pentachlorid wirkt also ohne Verdünnungsmittel zum grössten Teil nur wasserentziehend auf die m-Amidobenzoësäure ein.

Da die oben beschriebene Darstellung des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides nur eine sehr schlechte Ausbeute, etwa 25 %, dieses

[1]) Annal. 123, 289.
[2]) Annal. 274, 247.

Körpers ergab, so wurde bei späteren Versuchen immer nach den im Folgenden beschriebenen Verfahren gearbeitet, welches eine nahezu quantitative Ausbeute gestattet.

Es wurde zu diesem Zwecke die salzsaure m-Amidobenzoësäure 8,5 g (1 Mol.) in wasser- und alkoholfreiem Chloroform suspendiert, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und solange Phosphorpentachlorid 20 g (2 Mol.) hinzugesetzt, bis sämtliche m-Amidobenzoësäure verschwunden war. Dies dauerte etwa 1—1½ Stunden. Die erhaltene klare, gelbliche Lösung wurde nun in einen Scheidetrichter gebracht und mit Eiswasser unter beständiger Abkühlung geschüttelt, um das meiste des nebenher entstandenen Phosphoroxychlorides zu entfernen. Die Chloroformlösung wurde dann über gekörntem Chlorcalcium 24 Stunden lang gelassen und hierauf im Exsikkator über Paraffin und Phosphorpentoxyd verdunsten gelassen. Hierbei schied sich das gesuchte N-Oxychlorphosphin in kleinen weissen Krystallen aus. Nachdem es nochmals aus Chloroform umkrystallisiert worden war, war es vollständig analysenrein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Chlorbestimmung:

0,1426 g der angewandten Substanz ergaben 0,2224 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von 38,86 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,4025 g der angewandten Substanz ergaben 0,1603 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 11,12 % P.

Stickstoffbestimmungen:

0,3276 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 28 ° C = 14,5 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 4,87 % N.

0,2165 g der angewandten Substanz gaben bei 756 mm und 27 ° Cels. = 9,3 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 4,72 % N.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl: | 39,09 % | 38,86 %, 39,09 % |
| N: | 5,14 % | 4,87 %, 4,72 % |
| P: | 11,37 % | 11,12 % |

Die Bildung des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}NHPOCl_2\\COCl\end{cases} + 2HCl;$$

Das N-Oxychlorphosphin, nach beiden Methoden dargestellt, bildet, wie schon oben bemerkt, kleine weisse Krystalle. Dieselben sind löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin. Von kaltem Wasser werden sie erst nach längerem Einwirken, von heissem Wasser wie von Natronlauge rasch unter Phosphorsäureabspaltung zersetzt. Beim Behandeln mit trocknem, kohlensaurem Ammon werden sie nicht verändert. Ebenso nicht beim Liegen an der Luft. Erst nach 14tägigem

Liegen an der Luft hatte sich der Schmelzpunkt um 2 ° geändert.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109—110 ° C. Durch Wasser wie Natronlauge tritt vollständige Zersetzung des N-Oxychlorphosphins ein, unter Bildung von phosphorsaurer m-Amidobenzoësäure, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH\,PO\,Cl_2\\COCl\end{cases} + 4\,H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH_2\,.\,H_3PO_4\\COOH\end{cases} + 3\,HCl.$$

Die phosphorsaure m-Amidobenzoësäure erhält man beim Abdampfen der Lösung in weissen Nadeln.

Dass thatsächlich dieser Körper sich bildet, wurde durch eine Phosphorbestimmung festgestellt.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

0,2965 g der angewandten Substanz ergaben 0,1296 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 12,22 % P.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| P: 12,54 % | 12,22 % |

Schon Harbordt hatte diese Verbindung erhalten und beschrieben.

Im Anschluss hieran möchte ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, die dem N-Oxychlorphosphin entsprechende Säure oder deren Salze auf irgend eine Weise zu erhalten, da warmes Wasser oder Alkalien sofort zersetzend, unter Abscheidung von Phosphorsäure, einwirken.

### Äthylester des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides.

$$C_6H_4\begin{cases}NHPO(OC_2H_5)_2\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf das N-Oxychlorphosphin.

Das N-Oxychlorphosphin wurde mit absolutem Alkohol übergossen. Eine Reaktion findet in der Kälte kaum statt. Erwärmt man, um dieselbe einzuleiten, kurze Zeit auf dem Wasserbade, so geht bald sämtliches N-Oxychlorphosphin unter schwacher Salzsäureentwickelung in Lösung. Man erwärmt dann noch kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wobei sich der Ester als Öl abscheidet. Dieses wird dem Wasser mit Äther entzogen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein hellbraun gefärbtes Öl. Dieses wurde zunächst im Vakuum fraktioniert, wobei der bei 35 mm Druck bei 130—135 ° Cels. übergehende Teil besonders aufgefangen wurde. Dieser Teil wurde nochmals fraktioniert, diesmal bei gewöhnlichem Druck, wobei der Ester bei 232—234 ° Cels. konstant überging.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$C_6H_4\begin{cases}NHPOCl_2\\COCl\end{cases} + 3\,C_2H_5OH = 3\,HCl + C_6H_4\begin{cases}NHPO(OC_2H_5)_2\\COOC_2H_5.\end{cases}$$

Die Analyse ergab folgende Daten:

Stickstoffbestimmung:

0,3015 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 17° C. = 12,4 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 4,81 % N.

Phosphorbestimmungen:

0,2657 g Substanz gaben 0,0988 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 10,12 % P.

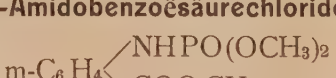
0,2406 g Substanz ergaben 0,0869 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 10,09 % P.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N: | 4,65 % | 4,81 % |
| P: | 10,30 % | 10,12 %, 10,09 % |

Der Äthylester des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides ist eine wasserhelle Flüssigkeit, leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform. Von kaltem Wasser kaum angreifbar, wird er durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien unter vollständiger Zersetzung verseift. In einer Kältemischung erstarrt er nicht. Er färbt sich allmählich dunkel.

**Methylester des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides.**



Dieser Ester wurde in derselben Weise wie der Äthylester mit wasserfreiem Methylalkohol erhalten.

Er stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, welche bei 184—186 ° C. siedet.

Zwei Phosphorbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

0,3476 g der angewandten Substanz gaben 0,2085 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 16,72 % P.

0,2871 g Substanz gaben 0,1729 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,85 % P.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| P: | 16,72 %, 16,85 % | 17,09 % |

Auf das N-Oxychlorphosphin des m-Amidobenzoësäurechlorides liess ich dann noch folgende Körper einwirken: Phenolnatrium, Natriumäthylat, Anilin, p- und o-Toluidin, salzsaures Anilin, und Phenylhydrazin. In allen Fällen trat Reaktion ein, aber die erhaltenen Produkte waren auf keinerlei Weise rein zu erhalten. Dieselben bildeten fast immer stark braungefärbte, halbfeste, unansehnliche, zu irgend welcher Untersuchung nicht einladende Körper.

## II. Einwirkung auf p-Amidobenzoësäure.

### N-Oxychlorphosphin des p-Amidobenzoësäurechlorides.

Die zu diesem Versuche und den folgenden gebrauchte p-Amidobenzoësäure wurde nach dem von

Kaiser[1] angegebenen Verfahren aus p-Toluidin hergestellt, indem letzteres zuerst in p-Acettoluid übergeführt wurde, dieses mit Permanganat oxydiert und die so erhaltene p-Acetamidobenzoësäure mit konz. Salzsäure in Essigsäure und salzsaure p-Amidobenzoësäure zerlegt wurde. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine gute, sie beträgt 50—55 % der theoretischen.

Zur Darstellung dieses N-Oxychlorphosphins verfuhr ich in derselben Weise wie bei dem N-Oxychlorphosphin des m-Amidobenzoësäurechlorides. Ein Mol. (8,5 g) salzsaure p-Amidobenzoësäure in ca. 30 g Chloroform suspendiert, wurden mit etwas mehr als einem Mol. (10 g) Phosphorpentachlorid zusammen auf dem Wasserbade erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Diese vollzog sich viel langsamer als bei der m-Amidobenzoësäure. Als endlich die Flüssigkeit fast klar geworden war, wurde sie schnell filtriert und dann sofort in einen Exsikkator gebracht, worin das Chloroform über Paraffin und Phosphorpentoxyd verdunstete. Der Verdunstungsrückstand bestand aus weissen Krystallen, die noch mit etwas Phosphoroxychlorid verunreinigt waren. Um letzteres zu entfernen, wurden die Krystalle nochmals aus Chloroform umkrystallisiert. Sie waren so analysenrein. Die nachfolgende Analyse zeigt, dass das erhaltene Produkt das gesuchte N-Oxychlorphosphin war. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 168 ° C.

---

[1]) Ber. 18, 2943.

Stickstoffbestimmung:

0,2716 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 23 ° Cels. = 11,5 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 4,78 % N.

Phosphorbestimmung:

0,2623 g der angewandten Substanz ergaben 0,1040 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 11,08 % P.

Chlorbestimmung:

0,3361 g angewandter Substanz gaben 0,5344 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalt von 39,29 % Cl.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N: | 5,14 % | 4,78 % |
| P: | 11,37 % | 11,08 % |
| Cl: | 39,09 % | 39,29 % |

Das N-Oxychlorphosphin des p-Amidobenzoësäurechlorides ist bei weitem nicht so beständig wie das des m-Amidobenzoësäurechlorides. Es ist ebenfalls geruchlos. In Wasser, kaltem wie warmem, wird es leicht unter vollständiger Zersetzung gelöst. Schon bei kurzem Liegen an feuchter Luft tritt Zersetzung ein, unter Phosphorsäureabspaltung. Es ist löslich in Chloroform und Benzol. Durch Lösen in Wasser erhält man die phosphorsaure p-Amidobenzoësäure, welche in langen gelben Krystallen krystallisiert. Sie ist leicht löslich in Wasser.

Auch hier gelang es infolge der leichten Zersetzbarkeit des N-Oxychlorphosphins nicht, zu der entsprechenden Phosphinsäure zu gelangen.

### Äthylester des N-Oxychlorphosphins des p-Amidobenzoësäurechlorides.

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NHPO(OC_2H_5)_2\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Die Darstellungsweise dieses Esters ist dieselbe, wie diejenige des m-Äthylesters.

Das N-Oxychlorphosphin des p-Amidobenzoësäurechlorides wird mit absolutem Alkohol erwärmt, bis ein Aufwallen der Flüssigkeit die eintretende Reaktion anzeigt, und dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die klare Lösung wurde dann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich der Ester als Öl abscheidet. Dieses wurde dem Wasser mit Äther entzogen. Über Pottasche getrocknet, erhielt ich nach Verdunsten des Äthers eine gelbliche Flüssigkeit, die zunächst im Vakuum destilliert wurde. Hierbei ging die Hauptmenge bei 45—50 mm Druck bei 113—118 ° C. über. Dieser Teil wurde bei gewöhnlichem Druck noch einmal destilliert wobei der Ester als gelbliches Öl bei 206—207 ° überging.

Stickstoffbestimmung:

0,2128 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 25 ° Cels. = 8,1 ccm. N, entsprechend einem Gehalt von 4,26 % N.

Phosphorbestimmungen:

0,2274 g angewandter Substanz ergaben 0,0827 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,16 % P.

0,2194 g angewandter Substanz ergaben 0,0807 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 10,79 % P.

Zusammenstellung:

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N: | 4,26 % | 4,65 % |
| P: | 10,16 %, 10,79 % | 10,30 % |

Der Äthylester des N-Oxychlorphosphins des p-Amidobenzoësäurechlorides ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Von kaltem Wasser wird er etwas leichter angegriffen, wie der m-Äthylester. Von kochendem dagegen oder von Alkalien wird er vollständig zersetzt unter Verseifung. Er färbt sich leicht dunkel.

**Methylester des N-Oxychlorphosphins des p-Amidobenzoësäurechlorides.**

Dieser Ester wurde ebenso hergestellt wie der Methylester des N-Oxychlorphosphins des m-Amidobenzoësäurechlorides. Er siedet konstant bei 166 bis 168 ° Cels.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmungen:

0,2196 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Tem-

peratur von 24 ° Cels. = 9,7 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 4,96 % N.

0,3153 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 764 mm und einer Temperatur von 26 ° Cels. = 14,7 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 5,20 % N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 5,41 % | 4,96 %, 5,20 % |

Der Methylester des N-Oxychlorphosphins des p-Amidobenzoësäurechlorides ist eine gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich in allen ihren Eigenschaften ebenso wie der entsprechende Äthylester verhält.

Hieran anschliessend bemerke ich, dass es mir ebenfalls nicht gelungen ist, irgend welche anderen Derivate des N-Oxychlorphosphins zu erhalten. Entweder es entstanden harzige Massen, aus denen sich nichts Definierbares isolieren liess, oder das Chlorphosphin wurde unter Abspaltung von Phosphorsäure zersetzt.

## III. Versuche zur Darstellung des N-Oxychlorphosphins des o-Amidobenzoësäurechlorides.

Um zu dem N-Oxychlorphosphin des o-Amidobenzoësäurechlorides zu gelangen, wurden 5 g salzsaure o-Säure in Chloroform suspendiert, 10 g Phos-

phorpentachlorid dazu gebracht und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war. Dies ging ganz bedeutend schneller vor sich, als bei den entsprechenden Säuren. Dann wurde die Lösung im Vakuum bei 60 mm vollständig zur Trockne verdampft. Der in der Wärme halbfeste Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer glasartigen Masse, die bald von selbst zersprang. Sie ist in Chloroform wieder bis auf einen kleinen Rückstand beim Kochen löslich. Die Lösung wurde schnell filtriert und im Exsikkator über Paraffin und Phosphorpentoxyd verdunsten gelassen. Der halbfeste Rückstand wurde beim Verreiben mit wasserfreiem Petroläther sofort fest, indem er zu einem lockeren Pulver zerfiel. Das Pulver enthielt Chlor und Phosphor. Es löste sich in Alkohol zum Teil schon in der Kälte ohne merkliche Reaktion, der Rest beim schwachen Erwärmen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein braungefärbtes, amorphes Pulver aus, das in Äther unlöslich war. Ein Ester war also so nicht zu erhalten, ebenso nicht, wenn man die Chloroformlösung, welche noch Phosphoroxychlorid enthielt, direkt mit Alkohol behandelte, die Lösung in kaltes Wasser goss und mit Äther ausschüttelte. Der Verdunstungsrückstand des Ätherauszuges bestand aus einer öligen, hellbraungefärbten Flüssigkeit, die sich beim Destillieren im Vakuum unter Entwickelung von Dämpfen und unter teilweiser Verkohlung rasch zersetzt.

Beim Kochen des mit Chloroform erhaltenen Körpers mit Wasser, geht der grösste Teil in Lösung.

Der Rückstand ist ein braunes, amorphes Pulver, das keinen Phosphor enthält. In der wässerigen Lösung ist dagegen viel Phosphorsäure nachzuweisen.

Da es mir, wie aus den vorhergehenden Versuchen hervorgeht, nicht gelungen war, ein phosphorhaltiges Derivat der o-Amidobenzoësäure zu erhalten, so untersuchte ich noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den o-Amidobenzoësäureäthylester.

Es wurden zu diesem Zwecke ein Mol. (10,4 g) Phosphorpentachlorid und ein Mol. (8,3 g) des Esters in ein Kölbchen gebracht, in Chloroform suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Salzsäureentwickelung ging die Reaktion vor sich und es entstand eine gelbliche Lösung. Das Chloroform wurde sodann im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde bald fest. Er bildete eine braune Masse, die sowohl mit Alkohol, als auch mit Wasser unter vollständiger Zersetzung reagierte. Um zu untersuchen, ob der Körper eine -$PCl_4$-Gruppe enthielt, wurde gasförmige schweflige Säure auf ihn einwirken gelassen. Aber auch hiermit reagierte er weder in der Kälte noch in der Wärme. Also gelang es auch hier nicht, einen fassbaren Körper zu erhalten.

Im Anschluss an obige Untersuchungen wurde noch versucht, ob sich die oben beschriebenen N-Oxychlorphosphine des m- und p-Amidobenzoësäurechlorides auch im Schiessrohr darstellen liessen. Es wurden zu diesem Zwecke 1 Mol. (8,5 g) salzsaure Säure mit $1^1/_4$ Mol. (12 g) Phosphorpentachlorid

in ein Schiessrohr eingeschmolzen und dieses 6 Stunden auf 150 ° Cels. erhitzt. Dasselbe geschah mit der o-Säure. In allen drei Fällen resultierten schwarz gefärbte, stark nach Phosphoroxychlorid riechende, halbfeste, biegsame Harze, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Ebenfalls versuchte ich noch, aus den Amidobenzoësäuren und Phosphoroxychlorid zu ähnlichen Verbindungen zu gelangen, wie sie von Michaelis und Schulze aus Anilin und Phosphoroxychlorid[1] erhalten worden waren.

Ich liess deshalb, um eine Verbindung von der Formel:

$$C_6H_4NHPOCl_2COOH$$

zu erhalten, ein Mol. (8,7 g) der entsprechenden Säure auf ein Mol. (7,7 g) Phosphoroxychlorid einwirken. Beide Komponenten wurden in einem Kölbchen im Ölbad auf 150 ° erwärmt, wobei unter heftiger Salzsäureentwickelung ein dunkelbraunes Harz entstand, welches sich aber in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel löste. Das erwartete N-Oxychlorphosphin war also nach dieser Methode nicht zu erhalten. Ebenso gelang dies nicht unter Anwendung eines Verdünnungsmittels.

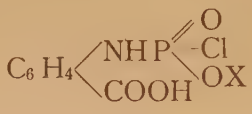
Auch in alkalischer Lösung liess ich Phosphoroxychlorid auf Amidobenzoësäure einwirken nach der von Autenrieth[2] beschriebenen Methode. Hierbei entstand nur phosphorsaures Natron, während die

---

[1]) Ber. 26, 2938.
[2]) Ber. 30, 2369.

Amidobenzoësäure jedesmal unangegriffen zurückgewonnen wurde.

Da es nicht gelungen war, andere Derivate als die Methyl- und Äthylester der N-Oxychlorphosphine zu erhalten, so wurde versucht, ob es gelingen würde, Ester von den Formeln:



oder

zu erhalten. Ich liess folgende Chloride auf die isomeren Amidobenzoësäuren einwirken:

1) Phenylphosphorsäurechlorid: $(C_6H_5O)POCl_2$,

2) Diphenylphosphorsäurechlorid: $(C_6H_5O)_2POCl$,

und 3) Äthylphosphorsäurechlorid: $(C_2H_5O)POCl_2$.

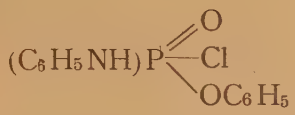
Das für diese und die folgenden Untersuchungen angewandte Phenylphosphorsäurechlorid wurde aus 1 Mol. (94 g) Phenol und $1^1/_2$ Mol. (234 g) Phosphoroxychlorid nach der von Jacobsen[1] angegebenen Methode dargestellt. Es siedet bei 241—243° und ist eine schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft leicht zur entsprechenden Säure umsetzt.

---

[1]) Ber. 8, 1521.

# I. Einwirkung von Phenylphosphorsäurechlorid auf m-Amidobenzoësäure.

Nathansohn[1] gelang es durch Erhitzen von einem Mol. Phenylphosphorsäurechlorid mit einem Mol. salz. Anilin den Ester



darzustellen.

Nach dieser Methode versuchte ich nun zu dem Ester

zu gelangen.

In einem Kölbchen wurden ein Mol. salzsaure m-Amidobenzoësäure (10 g) und 1¼ Mol. Phenylphosphorsäurechlorid (13 g) im Ölbade auf 180° erhitzt. Es trat zuerst heftige Reaktion ein, indem viel Salzsäuregas entwich. Das nach Beendigung der Reaktion erhaltene Produkt ist hellbraun gefärbt und halbfest. Es ist in Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich, aber nicht aus dieser Lösung krystallisiert oder weiss zu erhalten. Aus beiden Lösungsmitteln hinterbleibt beim Verdunsten desselben eine braungefärbte, harzige Masse. In kaltem Wasser ist dieselbe unlöslich. Von heissem Wasser wird sie unter schwacher Reaktion und Abscheidung eines grauweissen Pulvers zersetzt. Das Filtrat von diesem Pulver enthält viel Phosphorsäure. Das weisse Pulver

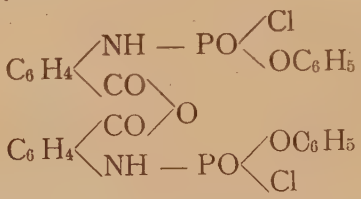
[1]) Diss., Rostock 1898.

erwies sich bei näherer Untersuchung als das Harbort'sche Anhydrid.

In Alkohol löste sich der ursprüngliche braune Körper glatt auf; es wurde dann aus der Lösung ein weisses Pulver mit Wasser ausgefällt, das sich ebenfalls als das Harbordt'sche Anhydrid erwies.

Es bildet sich also nicht der gesuchte Ester von der Formel:

sondern sehr wahrscheinlich ein Ester des Harbordt-schen Anhydrids, der als solcher oder als Derivat nicht zu isolieren ist. Vermutlich hat derselbe folgende Konstitution:



Bei einem zweiten Versuche liess ich beide Komponenten unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie Chloroform, Benzol und Xylol auf einander einwirken. Hierbei trat überhaupt keine Reaktion ein und wurde die Säure jedesmal unverändert zurückgewonnen.

## II. Einwirkung von Phenylphosphorsäurechlorid auf o- und p-Amidobenzoësäure.

Diese Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie der vorige. Im ersteren Falle erhielt

ich ein weisses, amorphes Pulver, welches etwa 3 % Phosphor enthielt. Dasselbe zeigte ähnliche Reaktionen wie das Harbordt'sche Anhydrid und ist wohl ein diesem entsprechendes Anhydrid der p-Amidobenzoësäure.

Im zweiten Falle erhielt ich ein dickes, grünes, zähes Harz, das auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. In Benzol war das Produkt nur in geringem Grade löslich. In Chloroform löste es sich leichter. Es gelang aber nicht, durch irgend welche Operation etwas Fassbares zu erhalten.

## III. Einwirkung von Diphenylphosphorsäurechlorid auf die Amidobenzoësäuren.

Das Diphenylphosphorsäurechlorid wurde nach der von Jakobsen[1] angegebenen Methode hergestellt. Es siedet bei 13—14 mm Druck bei 195° C.

In allen drei Fällen gelang es nicht, zu einem Ester zu gelangen. Bei Erhitzen eines Gemisches von je einem Molekül der Komponenten auf 180° C. im Ölbad fand keine Einwirkung statt, wurde höher erhitzt, so trat Zersetzung des Chlorides unter Phenolabspaltung ein.

## IV. Einwirkung von Äthylphosphorsäurechlorid auf m-Amidobenzoësäure.

Lässt man beide Körper ohne Verdünnungsmittel im Ölbad bei 130—140° aufeinander einwirken, so

[1]) Ber. 8, 1522.

erhält man ebenfalls, wie beim Phenylphosphorsäurechlorid, nur das Harbordt'sche Anhydrid. In Chloroformlösung findet auch hier keine Einwirkung statt.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ortho- und para-Amidophenol.

### Darstellung des o-Amidophenols.

Eine bequeme, rasche Darstellungsweise des o-Amidophenols, wobei man dasselbe sofort in reiner Form erhält, ist kurz folgende:

Man löst 60 g Natriumhydrat in 400 ccm Wasser, setzt 40 g o-Nitrophenol hinzu und erwärmt unter beständigem Umschütteln solange auf dem Wasserbade, bis klare Lösung entstanden ist. In diese leitet man Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, unterbricht das Einleiten dann und erhitzt zum Sieden. Bald beginnen sich in der noch heissen Lösung Krystallblättchen auszuscheiden. Man lässt dann erkalten, saugt die Krystalle rasch ab und krystallisiert sie nochmals aus Wasser um. Sie sind so vollkommen rein und haben den für o-Amidophenol bekannten Schmelzpunkt 170° C. Um die salzsaure Verbindung zu erhalten, löst man die Krystalle in Äther und leitet solange trocknes Salzsäuregas in die Lösung, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird. Die abgeschiedenen Krystalle werden dann schnell abgesaugt und in ein luftdichtschliessendes Gefäss gebracht, um sie vor Schwarzfärbung und Oxydation zu schützen.

Von dem bei 100 ° sorgfältig getrocknetem salzsaurem o- resp. p-Amidophenol wurden je 1 Mol. (10 g) in Chloroform suspendiert und allmälich $1^1/_4$ Mol. (14,5 g) Phosphorpentachlorid eingetragen. In beiden Fällen wirken die Körper ohne Erwärmung nicht auf einander ein. Die Reaktion und die damit verbundene Salzsäureentwickelung begann erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach etwa vier Stunden war klare Lösung entstanden. Diese wurde alsdann im Vakuum auf dem Wasserbade erwärmt, um das Chloroform und das entstandene Phosphoroxychlorid zu entfernen. Im ersteren Falle hinterblieb als Rückstand ein amorphes, gelbliches Pulver. Dasselbe reagierte mit kaltem Wasser schon sehr heftig. Es wurde dabei unter Phosphorsäureabspaltung zersetzt. Löst man das Pulver andererseits in Benzol und setzt einige Tropfen Wasser hinzu, so tritt dieselbe Erscheinung auf. Mit absolutem Alkohol findet ebenfalls sehr heftige Reaktion statt. Giesst man dann in Wasser, so scheidet sich neben wenig Niederschlag eine geringe Menge eines Öles ab. Dieses wurde ausgeäthert und der beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand im Vakuum bei 12 mm und 130 ° zu destillieren versucht; aber hierbei zersetzte er sich vollständig unter Kohlung, ohne dass eine Flüssigkeit überdestillierte. Ein Ester ist also so nicht zu erhalten. Ebenso gelang es nicht ein Anilid darzustellen. Die etwa entstandene Phosphorverbindung des o-Amidophenols war also weder als solche, noch in Form von Derivaten zu isolieren.

Im zweiten Falle, beim p-Amidophenol, hinterblieb als Rückstand eine weisse, amorphe Substanz, welche sowohl Phosphor, als auch Chlor enthielt. Sie war nur schwerlöslich in Chloroform, löste sich aber bei einigem Kochen wieder, wenn man der Lösung etwas Phosphoroxychlorid zusetzt. Offenbar war also auch in der zuerst erhaltenen Chloroformlösung der entstandene Körper von nebenbei entstandenem Phosphoroxychlorid in Lösung gehalten. Die erhaltene weisse Masse wird durch kaltes Wasser sehr schnell unter starker Erwärmung und gleichzeitiger Zersetzung in Phosphorsäure und p-Amidophenol zerspalten. Zuerst scheidet sich ein amorphes, weisses Pulver ab, das bei längerem Kochen auch vollständig in Lösung geht. Mit Natronlauge tritt schon in der Kälte völlige Lösung ein, aus der mit verd. Salpetersäure eine harzige, braune Masse gefällt wurde, die aber beim Erwärmen unter Zersetzung wieder in Lösung geht.

Durch Alkohol tritt erst beim Kochen Lösung ein; beim Verdunsten desselben hinterblieb ein braunes Harz, das jedem Reinigungsversuch widerstrebte.

Ein Anilid war ebenfalls nicht zu erhalten. Um zu untersuchen, ob der Körper die -$PCl_4$-Gruppe enthält, wurde er mit gasförmiger, schwefliger Säure behandelt. Hiermit reagierte er nicht, selbst nicht beim Erwärmen im Ölbad. Es entstand hierbei nur ein schwarzbraunes Pulver, das in allen Lösungsmitteln, selbst in konz. Säuren unlöslich war.

Auch durch direktes Einwirken von Phosphorpentachlorid auf o- und p-Amidophenol wurden keine fassbaren Körper erhalten.

# Versuche zur Darstellung von Phosphorsäureestern des o- und p-Amidophenols.

Da es nicht gelungen war, ein gut definierbares Phosphorderivat des o- und p-Amidophenols zu erhalten, so wurde noch versucht, einen phosphorhaltigen Körper mit

1) Phenylphosphorsäurechlorid,
2) Diphenylphosphorsäurechlorid und
3) Äthylphosphorsäurechlorid

zu erhalten.

## I. Einwirkung von Phenylphosphorsäurechlorid auf o- und p-Amidophenol.

Im ersteren Falle wurden in einem Kölbchen 10 g (1 Mol.) salzsaures o-Amidophenol und 15 g ($1^1/_4$ Mol.) Phenylphosphorsäurechlorid am Rückflusskühler im Ölbad gelinde erwärmt. Die Salzsäureentwickelung ging beim Erwärmen auf 150 ° C. ziemlich lebhaft vor sich, sodass schon nach 2 Stunden die Reaktion als beendet angesehen werden konnte. Im Kolben befand sich ein dickes, zähes, grüngefärbtes Harz, welches auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. In Benzol war es nur wenig löslich.

Bei einem zweiten Versuch, wobei zur Verlangsamung der Reaktion das Gemisch mit Benzol versetzt wurde, erhielt ich auch keine Ausbeute. Das Benzol schwamm nach Beendigung der Reaktion auf einem braunen Harz. Beim Abdestillieren des von

dem Harze abfiltrierten Benzols hinterblieb nur eine geringe Menge einer braunen Masse, aus der kein fassbarer Körper zu erhalten war.

Ebenso gelang es nicht, aus o-Amidophenol und Diphenylphosphorsäurechlorid ein Derivat zu erhalten.

Im zweiten Falle wurden beide Komponenten, Phenylphosphorsäurechlorid und p-Amidophenol, im oben schon angegebenen Verhältnis (10 g : 15 g) in einem Kölbchen zunächst vier Stunden erhitzt. Hierbei ging eine Reaktion vor sich, indem starke Ströme von Salzsäuregas entwichen. Um dieselbe zu beendigen, wurde noch eine Stunde auf 240 ° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann sich selbst überlassen. Beim Abkühlen wurde er zuerst glasig und zersprang bald. Er wurde alsdann in wenig Eisessig unter Erwärmen gelöst, aus welcher Lösung er, wenn nicht zulange gekocht, unverändert durch Wasser wieder abgeschieden wurde. Die Eisessiglösung wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich ein weisser Körper ausschied, der zuerst noch weich war, allmählich aber zu einer harzigen Masse erstarrte. Diese wurde abfiltriert, ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Sie enthält Phosphor, aber kein Chlor.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,2212 g Substanz gaben 0,4311 g $CO_2$ = 53,15 % C und 0,1071 g $H_2O$ = 5,38 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,4119 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 19 ° Cels. = 18,6 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 5,21 % N.

Phosphorbestimmungen:

0,8481 g angewandter Substanz gaben 0,4021 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 13,24 % P.

0,4306 g angewandter Substanz gaben 0,2083 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 13,51 % P.

Der erhaltene Körper hat keinen genauen Schmelzpunkt; er beginnt bei 105° zu erweichen und ist erst bei 145° fast geschmolzen.

In der Kälte löst er sich z. T. in Natronlauge, der Rest beim Erwärmen. Die Lösung färbt sich beim Umschütteln rasch blau. Durch Zusatz von Säuren fällt ein rosafarbener Niederschlag aus, der beim Abfiltrieren schnell harzig wird.

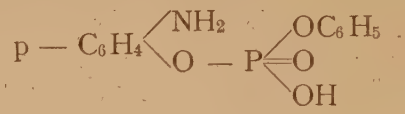
Die Substanz ist ferner löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Durch längeres Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird dieselbe verharzt. Kocht man sie mit Natronlauge, so wird Phenol, welches mit Bromwasser nachweisbar, und Phosphorsäure abgespalten. Durch kochende konz. Salzsäure findet spurenweise Spaltung in Phenol, Amidophenol und Phosphorsäure statt.

Durch wässriges Ammoniak wird der Körper kaum angegriffen, ebenso nicht durch alkoholisches

Ammoniak. Mit kohlensauren Alkalien tritt auch Blaufärbung ein. Befeuchtet man ihn mit Wasser, so reagiert er deutlich sauer.

Nach seinem Verhalten zu urteilen, könnte der erhaltene Körper eine Phosphazoverbindung sein, während seine Analyse mehr für die Formel



spricht.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C: | 54,34 % | 53,15 % |
| H: | 4,53 % | 5,38 % |
| P: | 11,71 % | 13,24 %; 13,51 % |
| N: | 5,28 % | 5,21 % |

Ein definitives Resultat für die Konstitution dieses Körpers gelang es mir nicht zu erhalten.

Gegen Diphenylphosphorsäurechlorid verhielt sich das p-Amidophenol so, dass vor 200 ° keine Einwirkung stattfand und über 200 ° Zersetzung des Diphenylphosphorsäurechlorides unter Phenolabspaltung eintritt.

Ähnlich wie Phenylphosphorsäurechlorid wirkt Äthylphosphorsäurechlorid auf salzs. p-Amidophenol ein. Ein Mol. (2,8 g) salzsaures p-Amidophenol wurde mit 1 Mol. (5 g) Äthylphosphorsäurechlorid eine Stunde auf 130 °, dann allmählich auf 140—150 ° erhitzt, bis klare Lösung eingetreten und die von starker Salzsäureentwickelung begleitete Reaktion beendet war.

Das erhaltene Produkt ist ein braunes Harz; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung durch Wasser nichts ausgesehieden wird. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Äther aus und lässt den Äther verdunsten, so hinterbleibt nichts. Ein Ester wird also auch nicht gebildet.

In Eisessig ist er löslich. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aber ebenfalls nichts aus. Auch die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten nur braunes, harziges Öl. Das Reaktionsprodukt löst sich in Wasser und Natronlauge klar auf. Aus letzterer Lösung wird auf Zusatz von Säuren nichts gefällt, es ist vielmehr in der Lösung neben Phosphorsäure p-Amidophenol durch die Chlorkalkreaktion nachweisbar.

Also auch aus Äthylphosphorsäurechlorid und p-Amidophenol lässt sich kein definierbarer Körper erhalten.

## Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dimethyl-m-amidophenol.

Als Ausgangsmaterial wurde das im Handel käufliche Dimethyl-m-Amidophenol verwendet, welches nach dem von v. Meyenburg[1] angegebenen Verfahren gereinigt wurde.

Ein Mol. (7 g) Dimethyl-m-amidophenol und ein Mol. (8 g) Phosphoroxychlorid wurden im Ölbad auf

[1]) Ber. 29, 502.

180 ° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur fand energische Einwirkung beider Körper unter Entweichen eines starken Salzsäurestromes statt, die nach 4-stündigem Erhitzen beendet war. Die erhaltene halbfeste Masse war stark rotgefärbt. Dieselbe wurde weder beim längeren Stehen, noch beim Verreiben mit Benzol, Petroläther oder Äther fest. Sie ist löslich in Alkohol, wobei aber kein Ester entsteht, ferner in Chloroform, schwer löslich in Eisessig. Durch Kochen mit Wasser, worin sie z. T. löslich ist, wird wieder Dimethyl-m-amidophenol und Phosphorsäure gebildet.

Erhitzt man das Phenol, in Chloroform oder Benzol suspendiert mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade, so scheidet sich zuerst auf dem Verdünnungsmittel eine ölige, rotgefärbte Schicht ab, wahrscheinlich von salzsaurem Dimethyl-m-amidophenol, welche nach längerem Kochen fast verschwindet. Auch hierbei entwickelte sich viel Salzsäure. Das Verdünnungsmittel wurde dann abdestilliert im Vakuum. Es hinterbleibt eine stark rotgefärbte, noch etwas nach Phosphoroxychlorid riechende, halbfeste Masse, die durch Verreiben mit Äther oder Petroläther wohl zähe, aber nicht fest wird.

Sie ist leicht löslich in Wasser und enthält Phosphor neben wenig Chlor. Es reagiert also das Dimethyl-m-amidophenol mit Phosphoroxychlorid, indem wahrscheinlich der Rest des Phosphoroxychlorides $-POCl_2$ in die OH-Gruppe des Dymethyl-m-amidophenols tritt. Nebenbei entstehen aber infolge der leichten Verharzung des Phenols im

Überschuss stark gefärbte Harze, welche die Isolierung des erwarteten O-Chlorphosphins nicht ermöglichen.

Auch in alkalischer Lösung nach der Methode von Autenrieth[1] gelang es nicht, das Dimethyl-m-amidophenol zu phosphorylieren.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert das Dimethyl-m-amidophenol ebenfalls. Ein Mol. Chlorid und ein Mol. Phenol wurden in Benzol suspendiert und auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Phosphorpentachlorid verschwunden war. Das Reaktionsprodukt, welches sich unter starker Salzsäureentwickelung gebildet hatte, war ein Harz. Dieses wurde mit Wasser ausgekocht, wobei es in ein gelbgrünes, amorphes Pulver zerfiel, das nur 3,47 % P enthielt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, z. T. löslich in kochender konz. Salzsäure. Es schmilzt nicht, sondern zersetzt sich gleich unter Bräunung. Es ist löslich in kochender Natronlauge, aus welcher Lösung durch Essigsäure ein harziger, brauner Körper gefällt wird.

Gegen Phenylphosphorsäurechlorid verhält sich das Dimethyl-m-amidophenol wie gegen das Phosphoroxychlorid.

Von den in den letzten Jahren hergestellten Derivaten des Dimethyl-m-amidophenols ist das von L. v. Goldberger[2] erhaltene 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzol, ein leicht darzustellender, gut krystallisierender Körper.

---

[1]) Ber. 30, 2369.

[2] Diss., Budapest 1892.

**Darstellung des 4-Dimethylamino-2 oxy-1azobenzol.**

Während v. Goldberger diese Verbindung in essigsaurer Lösung darstellte, wobei sich der Körper als freie Base allmählich in Form eines orangefarbenen Niederschlags abschied, gelang es mir, denselben in salzsaurer Lösung zu erhalten, wobei die Kopulierung in bedeutend kürzerer Zeit sich vollzieht, indem sich die salzsaure Verbindung in tiefschwarzblauen Blättchen nach 4—5-stündigem Stehen fast quantitativ abscheidet.

Die Darstellung ist kurz folgende: Zu einer Lösung von 5 g Dimethylamidophenol in konz. Salzsäure wird unter Abkühlung eine frisch bereitete aus 5 g Anilin hergestellte Diazobenzolchloridlösung allmählich zugesetzt. Die Lösung überlässt man dann eine Zeit lang sich selbst. Bald beginnt sich die salzsaure Verbindung auszuscheiden, was nach 4—5-stündigem Stehen beendet ist. Die Krystalle werden abgesogen und mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Dann löst man dieselben in kochendem Alhohol und versetzt die klare, noch warme Lösung tropfenweise mit konzentriertem Ammoniak. Sofort beginnen sich dann orangegelbe Krystalle auszuscheiden, deren Menge beim Erkalten noch beträchtlich zunimmt. Dieselben werden abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Sie sind so rein und haben den konstanten Schmelzpunkt 162,5 ° Cels.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

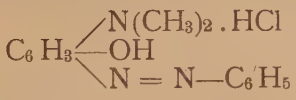
0,1256 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 17 ° Cels = 19,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 17,67 % N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 17,43 % | 17,67 % |

Auch auf diese Verbindung liess ich Phosphoroxychlorid und Phenylphosphorsäurechlorid einwirken, aber auch hier gelang es nicht, einen zu irgend welcher Untersuchung einladenden Körper zu erhalten.

Im Folgenden seien einige Derivate des 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzol beschrieben.

### Salzsaures Salz des 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzols.



Dasselbe wurde wie oben beschrieben erhalten und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert oder durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Benzollösung der Base. Es stellt aus Salzsäure krystallisiert schwarzblaue Blättchen dar, die durch Wasser oder Alkohol leicht dissoziert werden.

Sie schmelzen unscharf zwischen 90 und 93 ° Cels.

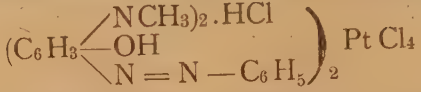
Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1007 g der angewandten Substanz gaben 0,0512 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 12,57 % Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl: 12,79 % | 12,57 % |

Das salzsaure Salz ist ziemlich unbeständig, es verliert die Salzsäure schon beim Liegen an der Luft.

**Platindoppelsalz der salzsauren Verbindung.**



Schon v. Goldberger giebt an, dass es ein krystallinisches Doppelsalz giebt. Dasselbe gelang mir wie folgt zu erhalten:

Die salzsaure Verbindung wird in verd. Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Es untsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert wird.

Das Platindoppelsalz ist klein krystallinisch und hat eine blauviolette Farbe.

Der Schmelzpunkt liegt bei 205—6 °.

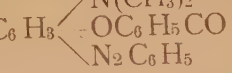
Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2085 g der angewandten Substanz ergaben 0,0465 g Pt, entsprechend einem Gehalt von 22,30 % Pt.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pt: 22,04 % | 22,30 % |

v. Meyenburg[1] stellte die Acetylverbindung des 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzol dar. Mir gelang es, die Benzoylverbindung herzustellen.

**Benzoylverbindung des 4-Dimethylamino-2-oxy-1 azobenzols.**



Man erhält dieselbe leicht nach Schotten-Baumann, indem man das in 10 %iger Natronlauge

[1]) Habilitationsschrift, Tübingen 1895.

suspendierte Phenol tropfenweise unter Schütteln und Abkühlen mit Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zuerst wachsähnlich ab, erstarrt aber bald in der Flüssigkeit. Es wird mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es in seidenglänzenden, rotblauen Nadeln krystallisiert.

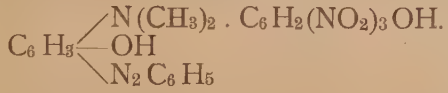
Die Benzoylverbindung schmilzt bei 158—159° Cels.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1976 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 767 mm und einer Temperatur von 22° Cels. = 21,3 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 12,32% N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 12,18% | 12,32% |

**Pikrat des 4-Dimethylamino-2 oxy-1 azobenzols.**



Dasselbe fällt beim Vermischen heisser Lösungen von je einem Mol. der Komponenten sofort als rotes Krystallpulver aus; dasselbe wird dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und ist dann analysenrein. Es ist im siedenden Alkohol bedeutend schwerer löslich als die Base.

Es schmilzt glatt bei 204—205°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1231 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Tem-

peratur von 22° C. = 19,6 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 17,94% N.

Verbrennung:

0,2614 g der angewandten Substanz ergaben 0,4880 g $CO_2$ und 0,0850 g $H_2O$, entsprechend einem Gehalt von 50,91% C und 3,61% H.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C: | 51,07% | 50,91% |
| H: | 3,84% | 3,61% |
| N: | 17,87% | 17,94% |

Analoge Verbindungen gelang es auch von 4-Dimethylamino-2-oxy-1azotoluol (p.) herzustellen.

### 4-Dimethylamino-2-oxy-1azotoluol (p.)

Dasselbe wurde in derselben Weise wie die Anilinverbindung in salzsaurer Lösung erhalten. Bülow und Wolfs[1] erhielten die freie Base in essigsaurer Lösung als einen in roten Nadeln krystallisierenden Körper.

### Salzsaures Salz des 4-Dimethylamino-2-oxy-1azotoluol (p.)

Dieselbe wurde erhalten, indem die Base in Benzol gelöst wurde und in diese Lösung dann trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet

[1]) Ber. 31, 493.

wurde. Der rotblaue Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen unscharf bei 81—84 ° Cels.

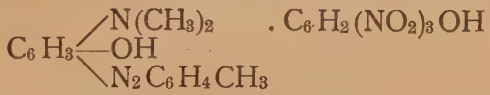
Auch diese Verbindung ist sehr unbeständig, indem sie schon beim Liegen an der Luft die Salzsäure fast vollständig wieder abgiebt.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1726 g der angewandten Substanz ergaben 0,0831 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von 11,89 % Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl: 12,17 % | 11,89 % |

**Pikrat des 4-Dimethylamino-2 oxy-1-azotoluols (p.).**



Das Pikrat wurde in derselben Weise wie das oben beschriebene erhalten.

Es stellt rote Krystalle dar, die bei 198—199 ° C. schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2174 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 766 mm und einer Temperatur von 30 ° C. = 34,2 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 17,20 % N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 17,35 % | 17,20 % |

### Darstellung des Dimethyl-o-amidophenols.

Dasselbe wurde zuerst nach der von Griess[1] angegebenen Methode aus salzs. Amidophenol, Methyljodid und Methylalkohol in alkoholischer Lösung erhalten. Die Ausbeute hierbei ist ziemlich mittelmässig, denn sie beträgt kaum 20%.

Im Laufe meiner Untersuchung wurde von Pinnow[2] ein neues Verfahren zur Darstellung dieses Phenols veröffentlicht, welches bedeutend bessere Ausbeuten liefert und nach welchem ich auch zuletzt ausschliesslich arbeitete.

Es wurden zu diesem Zwecke 5 g salzs. o-Amidophenol mit 5,5 ccm Methylalkohol 7 Stunden auf 180—186° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und der bei 199—200° übergehende Teil besonders aufgefangen; derselbe besteht aus reinem Dimethyl-o-amidophenol vom Schmelzpunkte 44—45°.

Die Ausbeute beträgt 50—60% der theoretischen.

### Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 1 Mol. Dimethyl-o-amidophenol.

Es wurden zu diesem Zwecke 15 g Phosphoroxychlorid und 10 g Phenol in einem Kölbchen im Ölbade erhitzt. Die Salzsäureentwickelung ging beim Erhitzen auf 150° sehr stark vor sich. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet. Im Kolben

---

[1]) Ber. 13, 245.
[2]) Ber. 32, 1405.

befand sich eine dicke, zähe Masse, die auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde, oder feste Bestandteile ausschied. In Chloroform und Benzol war sie nur in geringem Grade löslich. Beim Abdestillieren des von der ungelösten Masse ababfiltrierten Lösungsmittels hinterblieb nur eine geringe Masse eines hellbraunen Harzes, aus der nichts Fassbares zu erhalten war.

Zwei Derivate des Dimethyl-o-amidophenols, die Acetyl- und Benzoylverbindung, welche bis jetzt noch nicht bekannt waren, gelang es mir noch darzustellen.

### Benzoyldimethyl-o-amidophenol.

6,9 g Dimethyl-o-amidophenol wurden in 10%iger Kalilauge gelöst und mit 7,1 g Benzoylchlorid, das tropfenweise zugesetzt wurde, unter Abkühlung geschüttelt. Dann wurde noch einige Zeit stehen gelassen, wobei sich halbfeste, braune Massen ausschieden. Diese wurden abfiltriert, in Äther gelöst, die Ätherlösung mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Der bei 55 mm und 220—260°C. übergehende Teil wurde gesondert aufgefangen. Das erhaltene Öl wurde mit wenig Alkohol übergossen und einige Zeit ruhig stehen gelassen. Allmählich erstarrte dasselbe zu einem weissen Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf Thonscherben getrocknet und

nochmals aus Alkohol umkrystallisfert. Sie sind so analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 53—54°C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den für das Benzoyldimethyl-o-amidophenol stimmenden Wert.

0,2214 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 765 mm und einer Temperatur von 31°C = 12,5 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 6,13% N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 5,81% | 6,13% |

Das Benzoyldimethyl-o-amidophenol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerlöslich in Wasser. Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Es ist unlöslich in kalter Natron- oder Kalilauge, löslich in warmer unter Verseifung. Ferner ist es löslich in Salzsäure, Essigsäure, Benzol und Petroläther. Es riecht schwach nach Benzoylchlorid und bräunt sich an der Luft.

### Acetyldimethyl-o-amidophenol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 6,9 g Dimethyl-o-amidophenol in einem Kölbchen mit 5,6 g Essigsäureanhydrid übergossen und mässig erwärmt. Schon nach 10 Minuten ist die Hauptreaktion vorbei, was man daran erkennt, dass plötzlich das anfangs sehr lebhafte Sieden nachlässt. Man erwärmt dann noch kurze Zeit gelinde, fügt zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids etwas absoluten Alkohol zu und unterwirft nun das Einwirkungsprodukt der

fraktionierten Destillation im Vakuum. Bei 65 mm Druck ging die Hauptmenge bei 155—160 ° über, als ein hellgelb gefärbtes Öl. Dieses wurde nochmals im Vakuum destilliert und siedete die Acetylverbindung nun konstant bei 50 mm und 152—154 °C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2528 g der angewandten Substanz gaben bei 764 mm und einer Temperatur von 32 ° = 18,4 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 7,85 % N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 7,82 % | 7,85 % |

Das Acetyldimethyl-o-Amidophenol ist ein hellgelbes Öl, leicht löslich in Äther, Alkohol, Salzsäure und Essigsäure. Unlöslich in Wasser und kalter Kali- oder Natronlauge. Durch heisse Kali- oder Natronlauge wird es verseift. Es wird in einer Kältemischung wohl dickflüssig, aber nicht fest.

## Ester einfacher sekundärer N-oxychlorphosphine.

### Dianilin-N-Phosphinsäureäthylester.

$(C_6H_5\text{-}NH)_2\text{-}POOC_2H_5$.

Ausserordentlich leicht lässt sich diese Verbindung erhalten, indem man eine ätherische Lösung von 4 Mol. (18,6 g) frisch destillierten Anilins in eine ebensolche von 1 Mol. (8,1 g) Äthylphosphorsäurechlorid unter Kühlung einträgt.

Beide Körper reagieren nach folgender Gleichung aufeinander:

$$C_2H_5O\,POCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 = 2\,C_6H_5NH_2.HCl + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!PO\,OC_2H_5$$

Die Reaktion vollzieht sich momentan im Sinne dieser Gleichung. Man lässt dann $^1/_2$ Stunde stehen, filtriert das abgeschiedene salzsaure Anilin ab, wäscht es mit Äther aus und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Den Rückstand wäscht man zuerst mit verdünnter Salzsäure aus, um ihn von anhaftendem Anilin zu befreien, dann mit Wasser, bis er chlorfrei geworden ist. Er wird während des Auswaschens allmählich wachsähnlich. Man lösst ihn dann in Alkohol, setzt etwas Wasser bis zur Trübung hinzu und lässt in einer Kältemischung einige Zeit stehen. Allmählich scheidet sich der Dianilin-N-Phosphinsäureester in weissen Krystallen aus, die nochmals umkrystallisiert analysenrein sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1647 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 768 mm und einer Temperatur von 29° Cels. = 15,0 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 10,05 N.

Phosphorbestimmung:

0,3343 g der angewandten Substanz ergaben 0,1384 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 11,56 % P.

Zusammenstellung:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 10,14 % | 10,05 % |
| P: 11,23 % | 11,56 % |

Der Dianilin-N-phosphinsäureäthylester ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Schwieriger in Benzol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 114° Cels. Aus Alkohol krystallisiert er schwierig in wasserhellen Tafeln. Er wird selbst durch längeres Kochen mit Natronlauge und selbst durch alkoholische Natronlauge nicht verseift. Durch konz. Salpetersäure wird er unter Verharzung zerstört. Setzt man dagegen die konz. Salpetersäure zu dem in Eisessig gelösten Ester, so findet zwar schwache Gelbfärbung, aber keine Nitrierung statt, und der grösste Teil des Esters wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert zurückgewonnen, während der kleinere Teil vollständig verharzt wird. Beim Destillieren im Vakuum, ebenso wie bei gewöhnlichem Druck findet vollständige Zersetzung statt, unter Abspaltung von Anilin, welches überdestilliert und Phosphorsäure, welche neben viel Kohle im Destillierkolben zurückbleibt.

Lässt man 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. Äthylphosphorsäurechlorid direkt einwirken, so findet sehr heftige Reaktion statt, und es entsteht die Verbindung

$$O = P{\equiv}(C_6H_5NH)_3$$

Diese Reaktion vollzieht sich entweder unter Bildung von Äthylchlorid nach folgender Gleichung:

$$O = P\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup Cl_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown OC_2H_5\end{matrix} + 4\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH_2.HCl +$$
$$+ O = P(C_6H_5NH)_3 + H_2O + C_2H_5Cl$$

oder unter Bildung von Alkohol nach Folgender:

$$O=P\begin{matrix}Cl_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 5C_6H_5NH_2 = O=P\equiv(C_6H_5NH)_3 + \\ + 2C_6H_5NH_2HCl + C_2H_5OH.$$

Dass thatsächlich Chloräthyl entsteht, wurde dadurch festgestellt, dass das entweichende Gas mit grüner Flamme brannte. Das Trianilinphosphinoxyd ist schon von A. Michaelis und v. Soden[1] dargestellt worden. Es schmilzt bei 208—209 °C, welchen Schmelzpunkt auch der von mir erhaltene Körper hatte.

### Di-p-toluidin-N-Phosphinsäureäthylester.

$$p\text{—}C_6H_4CH_3NH\diagdown \\ p\text{—}C_6H_4CH_3NH\text{—}P=O \\ C_2H_5O\diagup$$

Dieser Ester wurde in analoger Weise wie der oben beschriebene durch Einwirkung von 4 Mol. (21,4 g) p-Toluidin auf 1 Mol. (8,3 g) Äthylphosphorsäurechlorid erhalten. Es wurde wieder in Ätherlösung gearbeitet. Nur machte das Umkrystallisieren mehr Schwierigkeiten, da der Ester in allen Lösungsmitteln noch viel leichter löslich ist, wie der Dianilin-N-phosphinsäureester.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,2624 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 33 °C = 21,8 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 8,93 % N.

[1]) Annal. 229, 334.

Phosphorbestimmung:

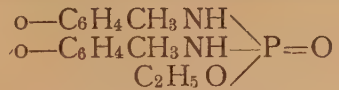
0,3201 g der angewandten Substanz ergaben 0,1142 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 9,97 % P.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N: | 9,21 % | 8,93 % |
| P: | 10,20 % | 9,97 % |

Der Ester ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen, die bei 108° schmelzen.

**Di-o-toluidin-N-Phosphinsäureäthylester.**



Zu einer ätherischen Lösung von 4 Mol. (21,4 g) frisch destilliertem o-Toluidin wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol. (8,3 g) Äthylphosphorsäurechlorid gesetzt. Das o-Toluidin reagiert sehr viel schwächer mit dem Chlorid, als p-Toluidin. Erst wenn man die ätherische Lösung auf 30—40° C. erwärmt, beginnt die Ausscheidung des salzsauren Salzes, die dann aber auch rasch zunimmt.

Die weitere Verarbeitung der Masse geschah in der bei dem isomeren Ester angegebenen Weise. Wieder machte das Krystallisieren bedeutende Schwierigkeiten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

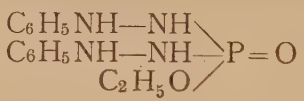
0,1973 g der angewandten Substanz gaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Tem-

peratur von 21°C = 16,2 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 9,07% N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 9,21% | 9,07% |

Der Ester ist leicht löslich in Äther und Alkohol und krystallisiert in kleinen, weissen Krystallen, die bei 93—94°C. schmelzen.

**Di-phenylhydrazin-N-Phosphinsäureäthylester.**



Dieser auf andere Weise nicht zu erhaltende Ester wurde durch Einwirkung von frisch destilliertem Phenylhydrazin (4 Mol = 21,6 g) auf Monoäthylphosphorsäurechlorid (1 Mol = 8,3 g), beides in Ätherlösung, erhalten. Beim Mischen beider Lösungen trat sehr starke Wärmeentwickelung auf, so dass gekühlt werden musste, um ein Umherspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden. Die ätherische Lösung lässt man nach beendeter Reaktion verdunsten und wäscht das entstandene salzsaure Phenylhydrazin zuerst mit kaltem salzsäurehaltigem Wasser, dann mit warmem Wasser aus, bis der Rückstand chlorfrei ist. Dann wird dieser verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1622 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 766 mm und einer Temperatur von 33°C. = 28,0 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 18,56% N.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N: 18,30 % | 18,56 % |

Der Ester bildet weisse, verfilzte Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Fehling'sche Lösung reduziert er erst in der Wärme.

### Di-piperidin-N-phosphinsäureäthylester.

$(C_5H_{10}N)_2POOC_2H_5$

Dieser Ester wurde in analoger Weise wie der vorhergehende gewonnen. Beide Komponenten reagieren auch sehr heftig miteinander. Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Piperidin abfiltriert und der Äther verdampft. Das hinterbleibende Öl wurde dann im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 36 mm und 188—192° ging die Hauptmenge über, welche sich als der gesuchte Ester erwies.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1427 g der angewandten Substanz ergaben bei 758 mm Druck und einer Temperatur von 29° Cels = 13,8 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 10,53 % N.

Verbrennung:

0,2828 g angewandter Substanz ergaben 0,5762 g $CO_2$ und 0,2448 g $H_2O$, entsprechend einem Gehalte von 55,57 % C und 9,62 % H.

Zusammenstellung:

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C: | 55,39% | 55,57% |
| H: | 9,62% | 9,62% |
| N: | 10,77% | 10,53% |

Der Di-piperidin-N-phosphinsäureäthylester ist eine gelbliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich leicht mit Alkohol, Äther und Benzol vermischt. Durch Lösen in verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert, indem er aus der Lösung beim Neutralisieren unverändert gefällt wird. Durch Kochen mit verd. Salzsäure oder Alkalien wird er unter allmählicher Zersetzung verseift.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.